



PCT/FR 03/02845

REC'D 05 DEC 2003
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

BEST AVAILABLE COPY

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260893

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 26 SEPT 2002

LIEU 75 INPI PARIS B

N° D'ENREGISTREMENT

0211949

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

26 SEP. 2002

 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

L'OREAL

Denis BOULARD - D.I.P.I.

6, rue Bertrand Sincholle

92585 CLICHY Cedex.

FRANCE

Vos références pour ce dossier

(facultatif) OA02280/SD

Confirmation d'un dépôt par télécopie N° attribué par l'INPI à la télécopie

<input checked="" type="checkbox"/> NATURE DE LA DEMANDE	Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale	N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale	N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	

 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Polymères séquencés et compositions cosmétiques contenant de tels polymères

<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL
Prénoms		
Forme juridique		SA
N° SIREN		<input type="text"/>
Code APE-NAF		<input type="text"/>
Adresse	Rue	14, rue Royale
	Code postal et ville	75008 PARIS
Pays		France
Nationalité		Française
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.80.61
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88
Adresse électronique (facultatif)		

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE 26 SEPT 2002

LIEU 75 INPI PARIS B

0211949

N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES DATE 26 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0211949						
<p>Vos références pour ce dossier : (facultatif)</p> <p>OA02280/SD</p>								
<p>6 MANDATAIRE</p> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td>BOULARD</td> </tr> <tr> <td>Prénom</td> <td>Denis</td> </tr> <tr> <td>Cabinet ou Société</td> <td>L'ORÉAL</td> </tr> </table>			Nom	BOULARD	Prénom	Denis	Cabinet ou Société	L'ORÉAL
Nom	BOULARD							
Prénom	Denis							
Cabinet ou Société	L'ORÉAL							
<p>N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel</p> <p>4412</p>								
<table border="1"> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue</td> <td>6 rue Bertrand Sincholle</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Code postal et ville</td> <td>92585 CLICHY Cedex</td> </tr> </table>			Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle		Code postal et ville	92585 CLICHY Cedex
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle						
	Code postal et ville	92585 CLICHY Cedex						
<p>N° de téléphone (facultatif)</p> <p>01.47.56.80.61</p>								
<p>N° de télécopie (facultatif)</p> <p>01.47.56.73.88</p>								
<p>Adresse électronique (facultatif)</p>								
<p>7 INVENTEUR (S)</p> <table border="1"> <tr> <td>Les inventeurs sont les demandeurs</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non</td> <td>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</td> </tr> </table>			Les inventeurs sont les demandeurs	<input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
Les inventeurs sont les demandeurs	<input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée						
<p>8 RAPPORT DE RECHERCHE</p> <table border="1"> <tr> <td>Établissement immédiat ou établissement différé</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/></td> <td>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</td> </tr> </table>			Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)						
<table border="1"> <tr> <td>Paiement échelonné de la redevance</td> <td colspan="2">Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</td> </tr> <tr> <td></td> <td><input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non</td> <td></td> </tr> </table>			Paiement échelonné de la redevance	Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
Paiement échelonné de la redevance	Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques							
	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non							
<p>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</p> <table border="1"> <tr> <td>Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes</td> <td colspan="2">Uniquement pour les personnes physiques</td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="2"><input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</td> </tr> </table>			Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes	Uniquement pour les personnes physiques			<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes	Uniquement pour les personnes physiques							
	<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :							
<p>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</p> <p>Denis BOULARD 26 Septembre 2002</p>		<p>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</p> <p>M. MARTIN</p>						

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention a trait à de nouveaux polymères de structure spécifique.

La présente invention se rapporte également à des compositions cosmétiques comprenant de tels polymères.

5 Divers types de polymères sont conventionnellement utilisés dans les compositions cosmétiques en raison des diverses propriétés qu'ils peuvent apporter à ces compositions.

10 Ils sont par exemple utilisés dans des compositions de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des phanères telles que des vernis à ongles ou des compositions pour les cheveux.

15 Cependant, en utilisant au sein d'une même composition deux polymères incompatibles, c'est à dire non miscibles dans un même solvant, le formateur est confronté, du fait de l'incompatibilité des polymères, à des problèmes de séparation de phases, voire de décantation, et de manière générale à l'obtention d'une composition non homogène. Ces problèmes ne pouvaient être jusqu'ici résolus que par la présence dans la composition d'un composé permettant de compatibiliser les polymères entre eux.

20 Le but de la présente invention est de proposer un polymère qui, lorsqu'il est inclus dans une composition, en particulier une composition cosmétique, permette que cette composition ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des compositions de l'art antérieur.

25 Ce but est atteint, conformément à la présente invention, grâce à un polymère, dit polymère séquencé, comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuses (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.

30 Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

35 Le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

40 En incorporant ces nouveaux polymères dans des compositions cosmétiques, la demanderesse a découvert que certains de ces polymères décrits plus en détail ci-dessous, avaient des propriétés cosmétiques très intéressantes. De manière générale, ces polymères peuvent être incorporés dans des compositions à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10% et présentent une facilité de formulation. Utilisés dans des produits pour cheveux, ils en améliorent à la fois le pouvoir coiffant et la souplesse. Ils augmentent la résistance aux chocs des vernis à ongles et améliorent la tenue d'une grande variété de compositions de maquillage sans provoquer chez l'utilisateur un sentiment d'inconfort.

45 L'invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant un tel polymère.

50 Un autre objet de l'invention est aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques, d'une composition cosmétique selon l'invention.

L'invention se rapporte encore à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition.

5 L'invention se rapporte enfin à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées.

10 Spécifiquement, le polymère, selon l'invention, est un polymère linéaire. Cela signifie que l'invention n'entend pas couvrir les polymères ayant une structure non linéaire, par exemple ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

15 De préférence, le polymère selon l'invention est soluble et/ou dispersible, à température ambiante (25°C), à une teneur en matière active d'au moins 10% en poids dans au moins un solvant (notamment solvant organique).

20 15 Le polymère selon l'invention comprend au moins une première séquence (ou bloc) et au moins une deuxième séquence (ou bloc) incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

25 L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids Mw sur la masse moyenne en nombre Mn.

30 25 On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

35 30 La masse moyenne en poids (Mw) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 150 000 g/Mol, elle va par exemple de 35 000 à 150 000 g/Mol, et mieux de 45 000 à 100 000 g/Mol.

40 35 La masse moyenne en nombre (Mn) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale 40 000, elle va par exemple de 10 000 à 40 000, et mieux de 12 000 à 25 000.

45 40 De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, de préférence supérieur ou égal à 2,5, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, compris entre 2,8 et 6.

50 45 Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

55 50 Le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère et est lui même un polymère statistique.

50 Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

55 La mesure de la température de transition vitreuse (Tg) est effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique de température).

5 Pour mesurer la température de transition vitreuse (Tg) du polymère, on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de Polymer TA Instruments (modèle DMA2980), sur un échantillon de film de polymère d'environ $200 \pm 50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, 10 mm de largeur et 15 mm de longueur, après séchage pendant 24 heures à 23 °C et 50-55 % d'humidité relative. On impose à cet échantillon une sollicitation de traction. L'échantillon subit une force statique de 0,01 N à laquelle se superpose un déplacement sinusoïdal de $\pm 8 \mu\text{m}$ à la fréquence de 1 Hz. On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150 °C à + 220 °C, avec une variation de température de 3 °C par minute.

10 On mesure alors le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé en fonction de la température.

15 De ces mesures, on déduit les modules dynamiques E' de conservation et E'' de perte, ainsi que le pouvoir amortissant : $\text{tg}\delta = E''/E'$.

20 Puis on trace la courbe des valeurs de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température ; cette courbe présente au moins un pic. La température de transition vitreuse Tg du polymère correspond à la température à laquelle se situe le sommet de ce pic. Lorsque la courbe présente au moins 2 pics (dans ce cas, le polymère présente au moins 2 Tg), on prend comme valeur de Tg du polymère testé la température pour laquelle la courbe présente le pic de plus forte amplitude (c'est à dire correspondant à la plus grande valeur de $\text{tg}\delta$; on ne considère dans ce cas que la Tg « majoritaire » comme valeur de Tg du polymère testé).

25 L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 20°C, de préférence supérieur à 30°C, et mieux supérieur à 40°C.

30 La première séquence a avantageusement une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 120 °C, de préférence supérieure à 50°C, et mieux supérieure à 60°C.

35 De préférence, la proportion de la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

40 La deuxième séquence a avantageusement une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple de 20 à -80°C, de préférence inférieure à 15°C, et mieux inférieur à 10°C.

45 De préférence, la proportion de la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

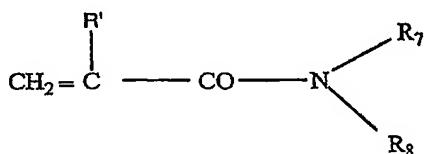
50 Les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de Tg supérieure ou égale à 40°C du polymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

5 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} ,

10 - les acrylates de formule $CH_2 = CH-COOR_2$
dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

15 - les (méth)acrylamides de formule :



20 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

25 et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

30 - le styrène et ses dérivés tels que le chlorostyrène,

35 - et leurs mélanges.

40 Les monomères particulièrement préférés pour la première séquence sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le styrène et leurs mélanges.

45 La deuxième séquence, qui a avantageusement une T_g inférieure ou égale à 20°C, est un homopolymère ou un copolymère, et est, de préférence, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, inférieures ou égales à 20°C.

50 Les monomères dont les homopolymères ont des T_g inférieures ou égales à 20°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de T_g inférieures ou égales à 20°C du polymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

55 - les acrylates de formule $CH_2 = CHCOOR_3$,
45 R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_3 représente un alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par

exemple méthoxy-POE, où R_3 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

5 - les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$, R_4 représentant un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F);

10 - les esters de vinyle de formule $R_5-CO-O-CH = CH_2$ où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

15 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} , tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyle.

20 - les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

25 - et leurs mélanges.

Les monomères particulièrement préférés pour la deuxième séquence sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

25 Néanmoins, chacune des séquences peuvent contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

30 Chacune des première et/ou deuxième séquences peut comprendre un monomère constitutif de l'autre séquence en une quantité généralement inférieure ou égale à 20%, par exemple de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% et, mieux encore, de 7 à 12% en poids du poids total de la première et/ou de la deuxième séquence.

35 La première séquence, qui a avantageusement une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, et/ou la deuxième séquence, ayant avantageusement une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères différents appelés monomères additionnels.

40 La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont de préférence choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

45 Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

45 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

50 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci

5 b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicone tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxy) silane,
- et leurs mélanges.

10 Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

15 Le polymère selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants.

30 Le temps T correspond à un taux de conversion de 90%, c'est à dire à un pourcentage en monomères constitutifs de la première séquence consommés de 90%.

35 La température de polymérisation va de préférence de 60 à 120°C et préférentiellement de 80 à 100°C.

40 L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ; on peut citer par exemple le 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonal® 141 par la société Akzo Nobel.

45 L'invention concerne également les compositions cosmétiques comprenant le polymère de structure spécifique, tel qu'il a été décrit ci-dessus.

Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du polymère selon l'invention.

50 Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

55 Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié, physiologiquement acceptable, dans lequel le polymère selon l'invention se trouve sous forme dissoute ou dispersée. La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2

à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

5 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

10 La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhèrent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

15 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

20 La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

25 Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octylododécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthyléneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

40 Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).



Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0 à 90 %, de préférence de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

5 Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les 10 alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

20 Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

25 En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER.

30 La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

35 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

40 Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

45 Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

50 Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

55 La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme

les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

5 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

10 Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

15 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

20 Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

25 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

30 Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

35 La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

40 Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

45 50 La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

5 La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

10 15 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

20 25 La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

30 35 La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampoings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporiseurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

40 Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les polymères selon l'invention. Les quantités sont exprimées en gramme.

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)

45 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure. On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel). Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

50 50 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane. Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

5 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 100°C une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

10 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 63°C.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly (acide acrylique/acrylate de méthyle)

15 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 30 g d'acide acrylique, 30 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

20 25 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.
On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

30 35 40 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/acrylate de méthyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle.
Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 50 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 17 000, soit un indice de polydispersité I de 2,95.
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 49°C.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle)

45 50 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 60 g de méthacrylate de trifluoroéthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

5 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/méthacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle) ayant une Tg de 85°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

10 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 53 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 17 500, soit un indice de polydispersité I de 3,03. Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

15 Exemple 4 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

20 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

25 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C. On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

30 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 100 g d'isododécane, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

35 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -80°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

40

Exemple 5 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

45 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure. On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

50 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C. On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

55 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 100 g d'isododécane, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

5 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48. Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

15 Exemple 6 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure. On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 50 g d'isododécane et 1,5 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel). Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C. On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 150 g d'isododécane et 1,5 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane. Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 100 g d'isododécane, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

30 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

35 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48. Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

40 Exemple 7 : Vernis à ongles

On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante

45	Polymère de l'exemple 1	23,8 g en MA
	Acétate de Butyle	24,99 g
	Isopropanol	10,71 g
	Hexylène Glycol	2,5 g
	DC RED 7 Lake	1 g
50	Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)	1,3 g

Après application sur les ongles, ce vernis a été jugé comme présentant de très bonnes propriétés de tenue et de résistance aux chocs.

Exemple 8 : Composition de mascara

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

5	Cire d'abeille	8 g
	Cire de paraffine	3 g
	Cire de carnauba	6 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis)	5,3 g
10	Carbonate de propylène	1,7 g
	Charge	1 g
	pigments	5 g
	Polymère de l'exemple 4	12 g en MA
	Isododécane	qsp 100
15	La tenue du film de mascara, après application sur les cils, a été jugée comme très satisfaisante.	

Exemple 9 : Stick de rouge à lèvres

20 La composition de rouge à lèvres suivante est préparée :

	Cire de polyéthylène	15 %
	Polymère de l'exemple 5	10 % en MA
25	Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats)	26 %
	Isododécane	qsp 100
	Pigments	8,6 %

30 Le film de composition obtenu après application sur les lèvres présente de bonnes propriétés de tenue.

Exemple 10 : Fond de teint E/H

On prépare une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

35	Phase A	Cetyl Dimethicone copolyol (ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT)	3 g
		Succinate d'isostéaryl diglycéryle (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6 g
		Isododécane	18,5 g
		Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
		Polymère de l'exemple 5	8,7 g en MA
		Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
		Parfum	0,5 g
	Phase B	Eau	qsp 100
		Sulfate de magnésium	0,7 g
		Conservateur (Methylparaben)	0,2 g
	Phase C	Eau	2 g
		Conservateur (Diazolinyl urée)	0,25 g

Exemple 11 : Laque

1) Mise en dispersion dans l'eau du polymère de l'exemple 5

5 Dans un réacteur de 500ml, on introduit 20g du polymère de l'exemple 5, préalablement séché, et 80g de méthyl éthyl cétone
On laisse sous agitation à température ambiante jusqu'à solubilisation du polymère (environ une heure).

10 On introduit dans le réacteur une solution aqueuse comprenant 80g d'eau et 2.47g d'amino-2 méthyl propanol sous vive agitation en 5 minutes.
On laisse le mélange sous agitation 15 minutes supplémentaires.
Puis la méthyl éthyl cétone est évaporée par distillation pour récupérer le polymère en dispersion dans l'eau à 19 % en matière active.

15 2) On prépare un aérosol comprenant 30 g de la dispersion aqueuse du polymère ci-dessus, 20 g d'éthanol et 35 g de diméthyléther jouant le rôle de gaz propulseur et l'on complète à 100 g avec de l'eau.

20 Cette laque, une fois pulvérisée sur les cheveux, permet l'obtention d'une coiffure ayant une bonne tenue et un toucher non collant.

REVENDICATIONS

5 1. Polymère comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.

10 2. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.

15 3. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.

20 4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est soluble et/ou dispersible, à température ambiante, à une teneur en matière active d'au moins 10% en poids dans au moins un solvant.

25 5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mw) est inférieure ou égale à 150 000 g/Mol.

30 6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mw) va de 35 000 à 150 000 g/Mol, et mieux de 45 000 à 100 000 g/Mol.

35 7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mn) est inférieure ou égale à 40000.

40 8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mn) va de 10 000 à 40 000, et mieux de 12 000 à 25 000.

45 9. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.

50 10. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C.

55 11. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

60 12. Polymère selon la revendication 10, caractérisé en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

65 13. Polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75%, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45% en poids du polymère.

70 14. Polymère selon l'une des revendications 10 ou 12, caractérisé en ce que la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C a une Tg allant de 40°C à 120°C.

15. Polymère selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C a une Tg allant de 20°C à -80°C.

5 16. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C.

10 17. Polymère selon la revendication 16, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

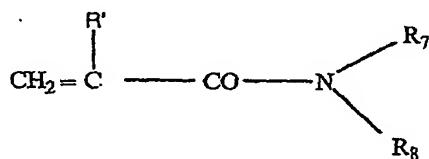
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

15 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

20 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



25 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoocyle, ou isononyle ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

30 - le styrène et ses dérivés tels que le chlorostyrène,
- et leurs mélanges.

18. Polymère selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le styrène et leurs mélanges.

40 19. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C.

45 20. Polymère selon la revendication 19, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou

plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R₃ représente un alkyle en C₁ à C₁₂ - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R₃ représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

R₄ représentant un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F);

- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂

où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂, tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyl ;

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

20 21. Polymère selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

25 22. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

30 23. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges

35 24. Polymère selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire.

40 25. Polymère selon l'une des revendications 22 à 24 caractérisé en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

45 26. Procédé de préparation d'un polymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation,
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'amorceur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie du solvant de polymérisation sont introduits,

- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' au bout duquel le mélange est refroidi
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

5 27. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température de polymérisation est de 60-120°C.

10 28. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

15 29. Composition cosmétique selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 5 % à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du polymère.

20 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 et 29, caractérisée en ce qu'elle comprend un milieu physiologiquement acceptable, dans lequel le polymère se trouve sous forme soluble ou dispersée.

25 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 29 ou 30, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un milieu hydrophile comprenant de l'eau et les mélanges d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s), tels que les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols.

30 32. Composition cosmétique selon l'une des revendications 28 à 31, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

35 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

40 34. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 33, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs agents auxiliaires de filmification choisis parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

45 35. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 34, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes, comme les pigments, les nacres et les paillettes.

50 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 35, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, des charges.

55 37. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 36, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs ingrédient(s) choisis parmi les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs et leurs mélanges.

38. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 37, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de

5 solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre.

10 39. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 38, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques .

15 40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit capillaire, tel qu'une laque ou un shampooing.

41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis à ongles.

42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.

20 43. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.

44. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage du teint.

25 45. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 28 à 45.

30 46. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition.

47. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

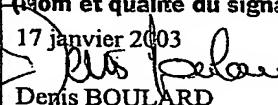

N° 11 235'02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1 ..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02280/BN/SD	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0211949	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Polymères séquencés et compositions cosmétiques contenant de tels polymères			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LION	
Prénoms		Bertrand	
Adresse	Rue	3, rue Monsieur Le Prince	
	Code postal et ville	95270	LUZARCHES
Société d'appartenance (facultatif)		L'OREAL	
Nom		MARTIN	
Prénoms		Nathalie	
Adresse	Rue	18, rue de la Mardelle	
	Code postal et ville	95270	VIARNES
Société d'appartenance (facultatif)		L'OREAL	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S)			
DU (DES) DEMANDEUR(S)			
OU DU MANDATAIRE			
(Nom et qualité du signataire)			
17 janvier 2003			
 Denis BOULARD			

PCT Application

FR0302845

